

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-78946

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 23/64
23/30
// B 01 D 53/36

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
7624-4G
7624-4G
7404-4D

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 排気ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭55-153018
⑰ 出 願 昭55(1980)10月31日

⑱ 発 明 者 植野秀章
岡崎市細川町山の神2の99

⑲ 発 明 者 野田文好
豊田市宮口町2丁目2-25

⑳ 出 願 人 トヨタ自動車工業株式会社
豊田市トヨタ町1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 専優美 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

タングステンを含有させた触媒担体に、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属触媒成分を担持したことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関の排気ガス浄化用触媒に関するものである。

内燃機関、特に自動車の排気ガス浄化用触媒としては、耐久性、浄化性能において極めて高度な性能が要求されている。自動車の排気ガス中には、一酸化炭素(CO)、炭化水素(以下HCという)、窒素化合物(以下NO_xという)等の有害成分が含まれており、これ等を同時に除去するのに有効な触媒としては、現在様々なものが提案されている。例えば、アルミナ担体に白金、パラジウムまたはロジウム等をそれぞれ単独あるいは組合わせて担持した触媒が比較的優れ

た浄化性能を有するものとして知られている。

このような触媒において、触媒成分である白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属は高価であり、資源的にも非常に限られているので、これ等の貴金属の担体への担持量は、必要とする触媒活性を減じない範囲内で、できるだけ少量とすることが好ましい。

本発明の目的はこの点にあり、触媒成分である白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属担持量を少なくても浄化性能が低下しない排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明排気ガス浄化用触媒は、タングステンを含有させた触媒担体に白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属触媒成分を担持したことを特徴とする。

本発明触媒の製造方法は、例えば以下のよう
に実施し得る。触媒担体にタングステン酸ナトリウムのようなタングステン塩の水溶液を含有後、乾燥し、温水で洗浄して、再び乾燥後、還元雰囲気中で焼成する。尚、前記洗浄は必要

に同じ省略してよい。しかる後、Ce, Pt, Rh, Pd等の触媒成分を通常の方法により担持せしめて得る。

本発明において、焼成は還元雰囲気中にて行なうことが必要であり、空気中で焼成して得た触媒では、浄化性能の向上にはほとんど得られない。この還元焼成は、500～1100℃の温度範囲で好ましく実施されるが、特に高温において焼成した場合に、触媒の浄化性能がより向上するので有利である。また、前記のタングステン酸塩の水溶液としては、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウムのような塩の水溶液の使用が好ましい。タングステンの好ましい担持量は、担体1g当たり0.5～5g、または担持させる触媒成分に対して0.5～12.5倍とする。タングステンの量は0.5g/g以下だと、黄金は担持量を少なくした場合、十分な触媒浄化性能が得られず、また5g/g以上だと浄化性能が低下し、タングステンを担持しない触媒と性能上差

(3)

た。この後500, 650, 800, 950および1100℃の各温度で1時間焼成した。この時の焼成は、還元雰囲気中で行なつた。

以上各温度で焼成した担体に硝酸セリウム水溶液を含浸し、120℃で2時間乾燥した後、600℃で2時間焼成した。次に硝酸コバルト水溶液を含浸し、120℃で2時間乾燥した後、500℃で30分間焼成した。更にジニトリトアミン白金水溶液を含浸し、120℃で2時間乾燥した後、500℃で30分間焼成した。この時の担持量は、触媒1g当たり、Ce 0.2モル、Rh 0.02g、Pt 0.4gで各触媒(No 1～No 5)について同様であつた。

比較例 1:

実施例1で用いたものと同様のアルミナ担体(タングステンを担持していないもの)に実施例1と同様にしてCe, Rh, Ptを担持して触媒(No 6)を得た。この時の各触媒成分の担持量は、触媒1g当たりCe 0.2モル、Rh 0.02g、Pt 0.4gであつた。

(5)

異がない。

本発明で使用される担体としては、特に限定されず、従来触媒担体として使用されている例えばアルミナ、コージエライト、ムライト、ジルコニア、チタニア、シリカ、マグネシア等を使用してよい。また、担体の形状は、球状、ハニカム状、棒状、ラセン状等、特に限定されることはなく、大きさも使用条件に応じて適宜選択することができる。

次に実施例に基づいて本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1:

比表面積50m²/gのアルミナ担体(2.8～4.0mm^φの球状):gに濃度83g/gのタングステン酸ナトリウム水溶液400ccを含浸した後、300℃で3時間乾燥した。次に、担体1gに対し約90℃の温水10gを用いて30分間洗浄した。この操作を10回くり返した後、200℃で3時間乾燥した。この時担体中のタングステン量は担体1gに対して1.8gであつ

(4)

実施例 2:

実施例1および比較例1で得た各触媒を空燃比(A/F)=17.0にコントロールされた排気ガス中で50分間耐久試験を行なつた。この時の触媒床温度は、約800℃、空間速度(S.V.)は約6万Hr⁻¹であつた。この後CO 0.8%、NO_x 2200ppm、HCとしてC₂H₆ 40ppm、O₂ 0.84%、H₂ 0.17%、H₂O約3%、CO₂ 10%、換部N₂のモデルガスに0.8%過剰O₂または1.6%過剰COとなるように交互に1H₂を導入した変動ガスを約450℃に加熱し、S.V.約3万Hr⁻¹の割合で触媒に通じてNO_xを還元させ、CO, HCを酸化させてHC, COおよびNO₂の浄化率を測定した。測定結果を第1表に示す。

(6)

第 1 表

	触媒 No	タングステン担持後の 焼成温度(℃)	浄化率(%)		
			HC	CO	NO _x
実施例1	1	500	60	45	56
	2	650	60	44	56
	3	800	62	47	57
	4	950	61	48	58
	5	1,100	63	49	59
比較例1	6	-	51	36	47

この表から明らかなように、本発明によれば触媒貴金属量が同一にもかかわらず、従来の触媒(比較例1)より、優れた浄化性能を有する触媒が得られる。また、タングステン担持後の還元焼成の温度が高い程、触媒の浄化性能は優れている傾向にあることがわかる。

比較例 2:

実施例1と同様のアルミナ担体(タングステ

(7)

第 2 表

	触媒 No	タングステン担持後の 焼成温度(℃)	浄化率(%)		
			HC	CO	NO _x
比較例1	6	-	50	36	46
比較例2	11	500	50	36	46
	12	650	49	35	45
	13	800	51	37	46
	14	950	49	36	46
	15	1100	50	36	45

第2表に示す結果から明らかなように、タングステン担持後の焼成を空気中で行なった場合には、タングステンを担持した効果がなく、従来の触媒(比較例1)と同程度の浄化性能しか有しないことがわかる。

実施例 3:

実施例1と同一のアルミナ担体1gに70g/lのタングステン酸ナトリウム水溶液400

(9)

mlを担持していないもの)1gに、濃度83g/lのタングステン酸ナトリウム水溶液400ccを含浸した後、300℃で3時間乾燥した。次に担体1gに対し約90℃の温水10mlを加え30分間洗浄した。この操作を10回くり返した後、200℃で3時間乾燥した。この後、500～1100℃の各温度で1時間焼成した。この焼成は空気中で行なった。

以上のようにして得た担体に、実施例1と同様にしてCe 0.2モル、Rh 0.02g、Pt 0.4gを担持して、触媒(No 11～No 15)とした。これ等の触媒と比較例1で得た触媒について、実施例1と同様の方法で耐久試験を行なった後、HC、COおよびNO_xの浄化率を測定した。測定結果を第2表に示す。

(8)

ccを含浸した後、300℃で3時間乾燥した。次に担体1gに対し約90℃の温水10mlを用いて、30分間洗浄した。この操作を10回くり返した後、200℃で3時間乾燥した。この時担体中のタングステン量は担体1gに対して1.5gであつた。この後、還元雰囲気中で、1100℃×1時間焼成した。次に実施例1と同様の方法でCe、Rh、Ptを担持した。ただし、この時の貴金属担持量は、後記第3表に示すようにPt担持量の異なる5種類の触媒(No 21～No 25)とした。

比較例 3:

実施例1で用いたものと同様のアルミナ担体(タングステンを担持していないもの)に実施例1と同様にしてCe、Rh、Ptを担持して、触媒(No 26)を得た。この時の触媒成分の担持量は、触媒1g当たりCe 0.2モル、Rh 0.1g、Pt 0.9gであつた。

実施例 4:

実施例3および比較例3で得た各触媒につい

て実施例 2 と同様の方法で耐久試験を行なった後、HC、CO および NO_x の浄化率を測定した。測定結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	触媒 No	担持量			浄化率(%)		
		Ce (mm/l)	Rh (g/l)	Pl (g/l)	HC	CO	NO _x
実施例 3	21	0.2	0.05	0.1	62	58	59
	22	0.2	0.05	0.3	79	70	65
	23	0.2	0.05	0.5	83	75	69
	24	0.2	0.05	0.7	85	79	73
	25	0.2	0.05	0.9	85	82	76
比較例 3	26	0.2	0.10	0.9	83	82	75

第 3 表に示した結果から明らかのように、本発明によれば従来の触媒より Rh、Pl 等の貴金属担持量が少ない触媒でも優れた浄化性能を有することがわかる。

02

焼成した。

次にこの担体を硝酸セリウム水溶液中に 30 分間浸漬し、引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃で 3 時間乾燥した後、500℃で 2 時間焼成した。この Ce を担持した担体を塩化ロジウム水溶液中に 30 分間浸漬した後、引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃で 3 時間乾燥し、500℃で 2 時間焼成した。Ce と Rh とを担持した後、塩化白金酸水溶液中に 30 分間浸漬した。これを引き上げてセル内の液滴を空気流で吹き飛ばし、150℃の熱風で急速乾燥し、次に水を 5% 含有する窒素ガスを毎分 500 cc の割合で流して、500℃で 3 時間還元焼成し、更に、500℃で 2 時間焼成した。この触媒 (No 31) の担持量は、Ce 0.1 モル、Rh 0.05 g、Pl 0.35 g であった。

比較例 4 :

実施例 5 で得たモノリス触媒用担体 (タングステンを担持していないもの) に実施例 6 と同

03

特開昭 57-78946(4)

実施例 5 :

酢酸で安定化したアルミナ含有率 10 重量% のアルミナゾル 300 g に蒸留水 250 g を加え、更に硝酸アルミニウム 45 g を加え、混合して混合懸濁液を得た。次に平均粒径 10 μm の γ-アルミナ 600 g を混合懸濁液に加え、スラリーとした。このスラリー中にコージエライト質モノリス担体基材 (直径 93 mm、長さ 76 mm の円筒状) を 2 分間浸漬し、引き上げて担体基材セル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150℃で 3 時間乾燥した後、600℃で 3 時間焼成して、モノリス触媒用担体を得た。

実施例 6 :

濃度 1.0 g/l のタングステン酸ナトリウム水溶液中に実施例 5 で得たモノリス触媒用担体を 1 分間浸漬した後、引き上げて 300℃で 3 時間乾燥した。次に 90℃の温水 5 l 中に前記担体を入れ、30 分間洗浄した。この操作を 5 回くり返した後、200℃で 3 時間乾燥した。この後 1100℃の還元雰囲気中で 1 時間

03

焼の方法で Ce 0.1 モル、Rh 0.1 g、Pl 0.7 g を担持して触媒 No 32 を得た。

実施例 7 :

実施例 6 と比較例 4 で得た触媒について、以下のような耐久試験を実施した。

触媒をステンレス製の円筒容器に充填し、自動車用コンバータとした。使用したエンジンは 2000 cc、6 気筒である。コンバータをエキゾーストパイプに接続し、回転数 2000 rpm、吸気負圧 -240 mmHg、平均空燃比 (A/F) 14.53 に設定し、触媒床温度を 650~750℃に設定した。燃料は、市販の無鉛ガソリンを使用した。この条件下で 200 時間運転し、耐久試験を行なった。

これ等の触媒の性能は以下の条件での CO、HC、NO_x の浄化率を測定することによって評価した。使用したエンジンは、6 気筒 2000 cc で、コンバータへの入ガス温度を 400℃とし、空燃比 (A/F) は適宜可変とする。上記条件で浄化率を測定した結果を第 4 表に示す。

10

第 4 表

	触媒 %	担持金属			浄化率(%)						A/F値	
		Pt (g/g)	Pd (g/g)	Ce (g/g)	初期			耐久後			初期	耐久後
					HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x		
実施例 6	3.1	0.35	0.05	0.1	95	96	94	91	93	91	0.37	0.33
比較例 4	3.2	0.70	0.10	0.1	94	96	94	91	93	90	0.37	0.33

第 4 表において、浄化率とは $A/F = 14.53$ のときの浄化率であり、 A/F 値とは、 A/F を変化させて浄化率を測定し、それぞれが 80% 浄化率を示す A/F 値、 $A/F(NO_x)$ 、 $A/F(CO)$ 、 $A/F(HC)$ を求め、これから $A/F(NO_x) - A/F(CO)$ および $A/F(NO_x) - A/F(HC)$ を算出し、両者の値の小さい方をとった。

第 4 表に示した結果から明らかなように、本発明によれば、触媒担持金属の担持量を従来の触媒の半分にしても従来のものとほとんど同じ浄

09

金属担持量と同じ量の貴金属触媒成分を担持した場合に、より優れた浄化性能を有する。換言すれば、従来の触媒と同程度の浄化性能を得るために必要な貴金属担持量は、非常に少なくて済む。このことは、触媒貴金属の格価的、資源的問題を考慮して、非常に有利であり、本発明の価値は極めて大なるものである。

特許出願人

トヨタ自動車工業株式会社

代理人

弁護士 寺

愛 美

(ほか：名)



化性能を有するモノリス触媒が得られる。

実施例 8 :

濃度 8.2 g/l のタングステン酸カリウム水溶液を含浸した後、500℃で乾燥した以外は、実施例 1 と同様にして触媒を調製し、実施例 2 と同様の方法で触媒性能を評価した結果、第 1 表に示した結果とはほとんど同様の結果が得られた。

実施例 9 :

担体 1 個当たり、Ce 0.1 モル、Pt 0.30 g、Rh 0.1 g を担持した以外は実施例 6 と同様にして得た触媒と Ce 0.1 モル、Pt 0.60 g、Pd 0.40 g、Rh 0.1 g を担持した以外は比較例 4 と同様にして得た触媒とを実施例 7 と同様の方法で耐久試験を行なった後、HC、CO および NO_x の浄化率を測定した結果、第 4 表に示した結果とはほぼ同様で、本発明触媒では貴金属担持量が半分でも、良好な浄化性能が得られた。

以上の如く、本発明触媒は、従来の触媒の貴

06